

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

☒ Select All
☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format
 Display Selected Free

1. ☐ 1/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004196053

WPI Acc No: 1985-022933/198504

XRAM Acc No: C85-009904

Natural antioxidant prodn. from green tea leaves - by
 extracting with e.g. boiling water, washing extracted essence with
 chloroform dissolved in organic solvent, removing solvent and drying

Patent Assignee: MITSUI NORIN KK (MITS-N)

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59219384	A	19841210	JP 8394069	A	19830530	198504 B
US 4673530	A	19870616	US 84613093	A	19840522	198726
JP 89044234	B	19890926				198942

Priority Applications (No Type Date): JP 8394069 A 19830530

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 59219384 A 6

Abstract (Basic): JP 59219384 A

Green tea leaves are extracted in boiling water in 40-75% methanol aq. solution, 40-75% ethanol aq. soln. or 30-80% acetone aq. solution. The extracted essence is washed with chloroform and dissolved in an organic solvent. The organic solvent is distilled away and the essence is dried.

An instant green tea powder is pref. used. (2) Pref. organic solvents are ethyl acetate, n-butanol, MIBK and acetone. USE/ADVANTAGE - Natural antioxidant may be isolated from green tea leaves in a high yield. This is used in foods, cosmetics and petroleum prods. It has 10-20 times higher antioxidant activity than a conventional antioxidant dl-alpha-tocopherol. An instant green tea powder (100g) was dissolved in a boiling water (1000 ml), and then washed with the same amount of chloroform to remove caffeine and dyes and an extracted aqueous solution (1100 ml) was obtained. This was treated three times with the same amount of ethyl acetate, and the ethyl acetate layers were combined and concentrated under reduced pressure. Afterwards, the ethyl acetate was distilled out with a small amount of water, to obtain a concentrated aqueous solution. This was then freeze-dried to obtain a solid antioxidant

Title Terms: NATURAL; ANTIOXIDANT; PRODUCE; GREEN; TEA; LEAF; EXTRACT;
 BOILING; WATER; WASHING; EXTRACT; ESSENCE; CHLOROFORM; DISSOLVE; ORGANIC;
 SOLVENT; REMOVE; SOLVENT; DRY

Derwent Class: D13; D21

International Patent Class (Additional): C07D-311/04; C07G-017/00;

C09K-015/34; C11B-005/00

File Segment: CPl

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2006 Thomson Derwent. All rights reserved.

☒ Select All
☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format
 Display Selected Free

【物件名】

1. 特開昭59-219384号公報(以下、「引用例1」という。)

【添付書類】



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭59-219384

⑤ Int. Cl.⁹
C 09 K 15/34
C 07 G 17/00
C 11 B 5/00

識別記号

庁内整理番号
7003-4H
6956-4H
6556-4H

④ 公開 昭和59年(1984)12月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ 天然抗酸化剤の製造方法

静岡市駒形通5-11-8

④ 特 願 昭58-94069

④ 出 願 人 三井農林株式会社

④ 出 願 昭58(1983)5月30日

東京都中央区日本橋室町二丁目

④ 発 明 者 原征彦

1番地

④ 代 理 人 弁理士 久保田藤郎

明 細 書

1. 発明の名称

天然抗酸化剤の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 茶葉を乾燥もしくは40～75℃メタノール水溶液、40～75℃エタノール水溶液および80～80℃アセトン水溶液から選ばれた1種の溶剤で抽出し、抽出成分を含む溶液をクロロホルムで洗浄し、次いで該抽出成分を有機溶媒に転移したのち、該有機溶媒を留去し、しかる後乾燥することを特徴とする天然抗酸化剤の製造方法。

2. 茶葉がインスタント茶である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 有機溶媒が酢酸エチル、n-ブタノール、メチルイソブチルケトンおよびアセトンのいずれかである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の利便性説明

本発明は天然抗酸化剤の製造方法に関し、詳し

くは茶葉より天然抗酸化剤を収率よく製造する方法に関する。

本発明者は茶の生理活性に関する研究を続けており、その過程で茶抽出液中に強力な抗酸化性成分を分離した。そこで、該成分の分離・採取方法について検討を重ね、この抗酸化性成分を含む天然抗酸化剤を高収率で製造する方法を見出し、本発明に到達したのである。

古来より茶葉の薬効については様々な伝承がなされており、近年に至り茶成分の単離が進むと共にそれら成分と薬効との関係も次第に明らかになってきた。たとえばカフェインの中樞神経賦活作用、ビタミンCをはじめとする各種ビタミンの薬効、茶タンニンの抗炎症作用、アンドロースを防ぐカリウムなどの可溶性無機塩類などである。また、茶カテキン類の抗酸化作用に関しても日本食品工業学会誌、第10巻、第9号(1963年9月)、第565～568頁などに言及されている。

しかしながら、茶葉から天然の抗酸化剤を工業的に製造する方法に関しては従来全く報告されて

いない。

本発明は茶葉を熱湯もしくは40～75℃メタノール水溶液、40～75℃エタノール水溶液および50～80℃アセトン水溶液から選ばれた1種の溶剤で抽出し、抽出成分を含む溶液をクロロホルムで洗浄し、次いで該抽出成分を有機溶媒に転溶したのち、該有機溶媒を留去し、しかる後乾燥することを特徴とする天然抗酸化剤の製造方法である。

本発明の原料である茶葉としては各種形態のものがあり、たとえば茶生葉、不発酵茶、半発酵茶、煎茶、インスタント煎茶などを挙げることができる。

次に、抽出に用いる熱湯としては80℃以上の温度のものが好ましい。また、メタノール水溶液などの含水有機溶剤については上記した温度のものをを用いることが必要であり、この範囲外の温度のものでは後述するように抽出効率が低下する。なか、他の有機溶剤を使用した場合も同様に良好な結果が得られない。抽出は天然抗酸化剤の有効

成分が得られる。乾燥処理は各種の態様で行なうことができ、製品の使用目的等を考慮して適当な処理態様を選定すべきである。通常は、凍結乾燥もしくは真空乾燥が適用され、いずれも既知の条件で処理すればよい。かくして、粉末状、フレーク状などの形態の製品が得られる。この製品は、いわゆる茶タンニンを含有しており、その量は抽出条件等により異なるが、一般的に約50%以上（茶成分公定分析法による）であり、通常の操作では70%程度含まれ、たとえば後記する実施例1の場合は72%含有しており、その内訳は(+)エピガロカテキンガレートを主成分とし、他に(+)エピガロカテキン、(-)エピガロカテキンガレート、(-)エピガロカテキン等を少量ずつ含有していることが判明した。

本発明により得られる天然抗酸化剤は水に易溶であり、また少量のエタノールに予め溶解することにより油剤にも容易に溶解させることができる。したがって、この天然抗酸化剤を食品用酸化防止剤として用いるときは、水溶性食品にも油溶

特開昭59-219384(2)

成分である茶タンニンが十分に抽出できる条件の下に行なえばよく、通常は5分以上、好ましくは10分～24時間抽出を行ない、必要に応じて攪拌等の補助的手段を加えることにより抽出時間を短縮することができる。

次いで、抽出成分を含む溶液をクロロホルムで洗浄する。クロロホルムの使用量は該溶液と当量程度が適当である。クロロホルムによる洗浄によつて該溶液中のカフェイン、葉緑素などが除かれる。なか、色素類の除去が不十分である場合、少量の活性炭で処理することにより十分に除去することができる。その後、抽出成分を有機溶媒に転

溶させるが、この操作は常法によつて行なえばよい。なか、有機溶媒としては種々のものを使用し得るが、本発明者が行なつた実験では酢酸エチル、n-ブタノール、メチルイソブチルケトン、アセトンなどが好適であり、特に酢酸エチル、アセトン（塩析）が好ましい。有効成分を転溶させた後、減圧濃縮によつて有機溶媒を留去する。しかる後、残留成分を乾燥することにより目的とする天然抗

酸化食品にも使用することができる。本発明の天然抗酸化剤は食品のほか、化粧品、石油製品などの食品以外のものに対しても有用である。しかも、本発明により得られる天然抗酸化剤は、既知の代表的な酸化防止剤である44-tert-ブチルフェノールとACM法にて比較した場合、約1/10～1/20の使用量で相当する酸化防止効果を発現するというすぐれた特色がある。

次に、本発明を実施例により詳しく説明する。
実施例1

インスタント煎茶100gを熱湯1000mlに加入して完全に溶解させた。次に、同量のクロロホルムで洗浄してカフェイン、葉緑素を除き抽出水溶液1100mlを得た。これらを同量の酢酸エチルで3回処理して抽出成分を転溶した。酢酸エチル層を合併して減圧濃縮し、さらに少量の水を加えて酢酸エチルを留去して濃厚水溶液を得た。この濃厚水溶液を常法により凍結乾燥して固形分26.9gを得た。固形分中のタンニン純度は72%であつた。

このようにして得た天然抗酸化剤のラード（酸化防止剤未添加）に対する抗酸化試験（AOX法による）を行なった。試験結果を市販の4,4'-ジ-tert-ブチルヒドロキシアニソール（以下、「BHA」と略記する。）についての結果と共に第1図に示す。図から明らかなように、本発明の天然抗酸化剤の10〜20ppmは4,4'-ジ-tert-ブチルヒドロキシアニソール200ppmあるいはBHA 50ppmに相当する酸化防止効果を示す。

また、市販サラダオイルに対する本発明の天然抗酸化剤の抗酸化試験（AOX法による）を行なった。試験結果を市販の4,4'-ジ-tert-ブチルヒドロキシアニソールおよびBHAについての結果と共に第2図に示す。図から明らかなように、4,4'-ジ-tert-ブチルヒドロキシアニソールおよびBHAは市販サラダオイルに対して酸化防止効果を示さないが、本発明の天然抗酸化剤は50ppmの添加により顕著な酸化防止効果を示す。

実施例2

煎茶100gを50%エタノール水溶液1000ml中で10分間攪拌しながら抽出を行なった後、

酢酸エチルを留去し換厚水溶液となし、しかる後常法により凍結乾燥して固形分7.4gを得た。この固形分中のタンニン純度は51%であった。

実施例4

インスタント煎茶100gを60%メタノール水溶液1000mlで10分間攪拌しながら抽出処理した。次に、不溶分を遠心分離により除き920mlの上清液を得た。上清液を同量のクロロホルムで洗浄してカフェイン、色素類をクロロホルム層に移し水-メタノール層820mlを得た。しかる後、この水-メタノール層を同量の酢酸エチルで5回処理し、酢酸エチル層を合併して減圧濃縮した。次いで、これに少量の水を加えて酢酸エチルを留去し換厚水溶液となし、さらに凍結乾燥を行ない固形分48.0gを得た。この固形分中のタンニン純度は58%であった。

実施例5

インスタント煎茶100gを60%アセトン水溶液1000mlで10分間攪拌抽出処理したのち不溶分を遠心分離により除き上清液950mlを得

特開59-219384(3)

抽出により茶葉を除いて約1000mlの濾液を得た。この濾液に同量のクロロホルムを加え攪拌してカフェイン、色素類をクロロホルム-エタノール層に移し、水-エタノール層約800mlを得た。この水-エタノール層を同量の酢酸エチルで5回処理し、酢酸エチル層を合併して減圧濃縮し、次いで少量の水を加えて酢酸エチルを留去し換厚水溶液を得た。この換厚水溶液を凍結乾燥して固形分11.9gを得た。固形分中のタンニン純度は72%であった。

実施例3

茶生葉200gを煎煮し煎煮液を失活させたものを70%メタノール水溶液と共にミキサー中で10分間攪拌、粉碎したのち遠心分離を行なって上清液770mlを得た。この濾液を同量のクロロホルムで洗いカフェイン、色素類をクロロホルム-メタノール層に移し、水-メタノール層690mlを得た。この水-メタノール層を同量の酢酸エチルで5回処理したのち酢酸エチル層を合併し、減圧濃縮した。次いで、これに少量の水を加えて

た。この上清液を同量のクロロホルムで洗い、クロロホルム-アセトン層にカフェイン、色素類を移して水-アセトン層500mlを得た。次に、この水-アセトン層を同量の酢酸エチルで5回処理し、酢酸エチル層を合併して減圧濃縮した。この濃縮物に少量の水を加えて酢酸エチルを留去して換厚水溶液を得、次いでこれを凍結乾燥して固形分30.6gを得た。この固形分中のタンニン純度は74.0%であった。

実施例6

インスタント煎茶15gを1000mlの熱湯に溶かし、同量のクロロホルムで洗浄した後、所定の有機溶媒470mlを用いて抽出成分を転溶させた。次いで、有機溶媒を留去し、乾燥物の分析を行なった。結果を第1表に示す。



特開昭59-219384 (4)

第 1 表

	酢酸エチル	n-ブタノール	メチルイソブチルケトン	アセトン
固形分濃度 (%)	5.92	6.13	4.57	7.03
固形分抽出率 (%)	26.1	40.9	30.5	46.9
タンニン量 (%)	2.72	5.51	3.02	3.65
固形分中のタンニン量 (%)	69.4	57.3	66.1	51.9
備考	取扱いはいい	抽出液がコロイド状になる	濃縮に長時間を要する	取扱いはいい

実施例 7

この例では抽出溶剤の種類と濃度によるタンニン抽出量の変化について検討した。煎茶もしくはインスタント煎茶100gを抽出溶剤100mlで1時間抽出したときのタンニン抽出量を、茶公定分析法（煎茶100gを熱湯100ml中で30分間煮沸）によるタンニン量を100としたときの相対値として示した。

多を考えると水分量が少なすぎて実用的でなく、しかも溶剤ロスが大きくなる。

参考例

茶タンニンの構成成分である(-)エピガロカテキンガレート（「200g」と略記する。）、(-)エピガロカテキン（「200」と略記する。）、(-)エピカテキンガレート（「200g」と略記する。）および(-)エピカテキン（「20」と略記する。）の各々について実施例1と同様にラードに対する抗酸化試験を行なった。結果を図3図に示す。図から明らかなように、各成分とも抗酸化能を有している。

4. 図面の簡単な説明

第1図はラードに対する各種酸化防止剤の抗酸化試験の結果を示すグラフ、第2図はヤラダオイルに対する各種酸化防止剤の抗酸化試験の結果を示すグラフである。第3図はラードに対する茶タンニン構成成分の抗酸化試験の結果を示すグラフである。

特許出願人 三井興業株式会社

代理人 弁理士 久保田 勝郎



第 2 表 (煎茶)

	濃 度 (%)						
	30	40	50	60	70	75	80
メタノール	51	65	71	80	79	79	79
エタノール	49	76	77	80	82	74	68
アセトン	54	60	64	65	65	60	55
熱 湯	83						

第 3 表 (インスタント煎茶)

	濃 度 (%)						
	30	40	50	60	70	75	80
メタノール	*	83	89	94	81	65	**
エタノール	*	90	95	89	88	64	**
アセトン	99	100	100	96	93	90	87
熱 湯	100						

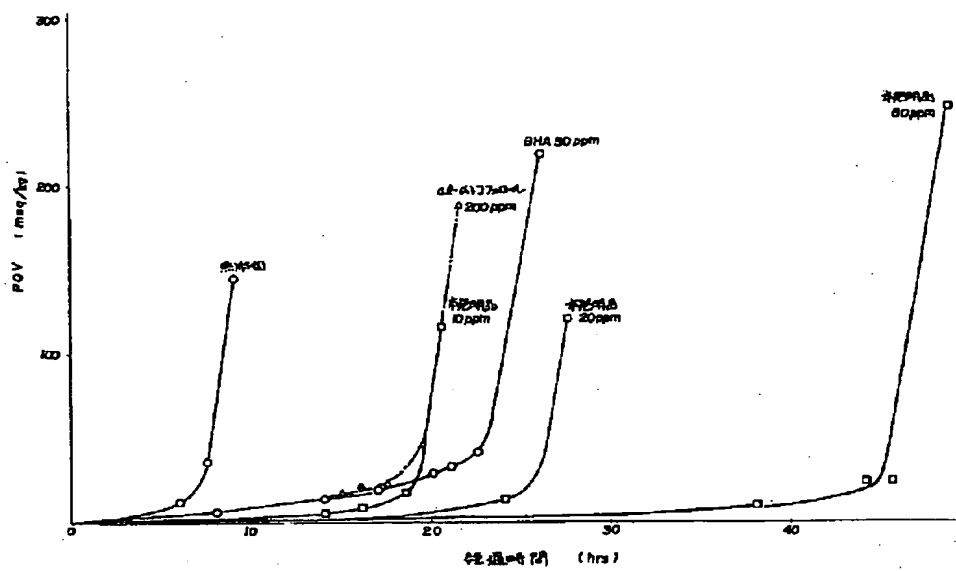
* エマルジョン形成

** クロロホルムと均一層となる

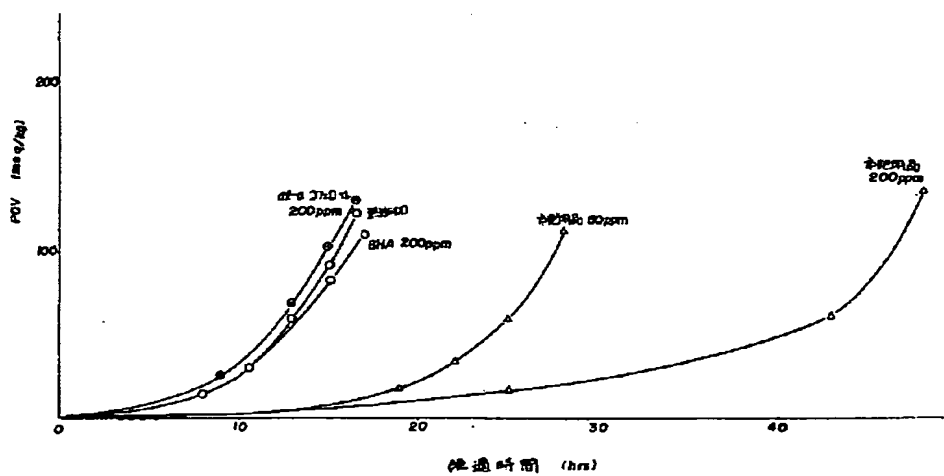
なお、インスタント煎茶を各種溶剤水溶液で処理する場合、不溶性高分子類を予め除去できるといふ利点があるが、アセトンを用いる場合、濃度30%未満では不溶分の分離が困難であり、80

特開昭59-219384 (B)

第1図



第2図



第 3 圖

特圖略 59-219384 (6)